

M1971-89
Y. Tei, et al

Jc997 U.S. Pro
09/828705



日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 4月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-111325

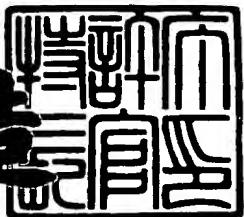
出願人
Applicant(s):

富士電機株式会社

2000年12月15日

特許庁長官
Commissioner
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3104493

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P01669

【提出日】 平成12年 4月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09F 1/00
G11B 11/00

【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法、この樹脂を使用した磁気記録媒体用基板およびこの基板を用いた磁気記録媒体

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 鄭 用一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 坂口 庄司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 鈴木 克紀

【特許出願人】

【識別番号】 000005234

【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077481

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100106998

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 傳一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法、この樹脂を使用した磁気記録媒体用基板およびこの基板を用いた磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 热可塑性ノルボルネン系樹脂の有機不純物、イオン性不純物、およびパーティクルを洗浄液により除去する洗浄工程を具備した热可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法であって、前記洗浄液が2-プロパノール、または2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒であることを特徴とする精製方法。

【請求項2】 前記2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒が、2-プロパノール:H₂O=1:1から2-プロパノール:H₂O=5:1の割合の混合溶媒であることを特徴とする請求項1に記載の热可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法

【請求項3】 热可塑性ノルボルネン系樹脂中の前記有機不純物が30 ppb以下となり、前記イオン性不純物が5 ppb以下となり、前記金属不純物が5 ppb以下となることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項4】 前記有機不純物が、炭化水素系不純物、酸化防止剤劣化物および樹脂酸化劣化物であり、これら不純物の量が、20 ppb以下の炭化水素系不純物、5 ppb以下の酸化防止剤劣化物、および5 ppb以下の樹脂酸化劣化物となることを特徴とする請求項3に記載の精製方法。

【請求項5】 热可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形して得られるプラスチック製磁気記録媒体用基板であって、該熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、請求項1から4の何れか1項に記載の精製方法により精製された热可塑性ノルボルネン系樹脂であることを特徴とする磁気記録媒体用基板。

【請求項6】 基板表面上の1 μm以上の凹凸欠陥が100個/面以下であることを特徴とする請求項5に記載の磁気記録媒体用基板。

【請求項7】 基板上に、少なくとも磁性層、保護層および液体潤滑層が形成されている磁気記録媒体であって、前記基板が請求項5または6に記載のプラスチック製磁気記録媒体用基板であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項8】 前記磁気記録媒体が、温度60℃、湿度80%、温度-40

℃、湿度10%、またはこれらを組み合せた条件下に放置された場合、径が1から2μm以上、高さが0.1から1μm以上の基板上の膨れの発生がゼロであることを特徴とする請求項7に記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂を精製する工程、精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形し、プラスチック製磁気ディスク用基板を形成する工程、該基板上に、少なくとも磁性層、保護層及び液体潤滑層を順次形成する成膜工程とを具備する磁気記録媒体の製造方法において、前記精製工程が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を洗浄液中で洗浄する洗浄工程を含み、前記洗浄液が2-プロパノール、または2-プロパノールとH₂Oとの混合溶媒であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項10】 前記2-プロパノールとH₂Oとの混合溶媒が、2-プロパノール:H₂O=1:1から2-プロパノール:H₂O=5:1の割合の混合溶媒であることを特徴とする請求項9に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体用基板の原料となる熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法に関する。さらに本発明は、コンピュータの外部記憶装置およびその他のデジタルデータの各種磁気記録装置に搭載される、前記の精製された樹脂を使用した磁気記録媒体用基板、並びに、該基板を使用した磁気記録媒体および該記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録媒体を使用する記録装置の大容量化に伴って、記録密度の向上のために磁気ヘッド浮上量の低減が図られている。この磁気ヘッド浮上量を低減するためには平滑性に優れた磁気記録媒体、即ち高い表面精度を有する磁気記録媒体が要求される。例えば、従来の非磁性金属基板（A1等）を使用する場合には、高度な精密加工が要求される。

【0003】

従来の非磁性金属基板を使用した磁気記録媒体用基板および磁気記録媒体の製造方法の一例を以下に示す。

【0004】

非磁性基板には一般的に、加熱溶融した金属材料を圧延し、焼鈍した後、規定の寸法に加工が行われたブランク材が用いられる。このブランク材は、内外径処理を施され、表面精度の向上のためのラッピング加工が行われる。この後、該ブランク材には、表面硬度を向上させるなどの目的で、 $13\text{ }\mu\text{m}$ のNi-Pメッキ層が形成される。このNi-Pメッキ層の表面は、ポリッシュで表面粗さが $R_a = 10\text{ \AA}$ になるように研磨され、次いで、研磨表面に、ダイヤモンドスラリーを使用して、最終ラッピング加工が行われる。得られた基板には、コンタクト・スタート・ストップ(CSS)ゾーンに、例えばバンプハイドが 190 \AA 、バンプ密度が 30×30 となるようにレーザーゾーンテクスチャーが施される。次に、この基板を精密洗浄することにより、磁気記録媒体用基板が得られる。

【0005】

この磁気記録媒体用基板に、DCスパッタ法により 500 \AA の下地Cr層、 300 \AA のCo-14Cr-4Ta磁性層、および 80 \AA のカーボン保護層を順次形成する。さらに、スパッタ後の表面にテープバニッシュを行い、次にディップコート法またはスピンドルコート法によりフッ素系潤滑層を 20 \AA 形成し、磁気記録媒体を得ることができる。

【0006】

上記のような、従来の磁気記録媒体用の基板および磁気記録媒体の製造方法は、近年の高密度化の要求とともに一層複雑化しているのが現状である。さらに、磁気記録媒体の高機能性を維持したままで、従来以上に安価な磁気記録媒体を提供することも要求されている。この相反する要求を解決する新規な磁気記録媒体として、プラスチックを磁気記録媒体用基板に用いた磁気記録媒体が提案されている。

【0007】

プラスチック製磁気記録媒体用基板を成形技術によって作製し、CSSゾーンも成形時に同時に形成する方法は、生産性に優れ工業的にも有利であり、その結

果、安価な磁気記録媒体を提供することが可能である。

【0008】

しかし、プラスチック製磁気記録媒体用基板は、例えば合成樹脂ペレットを射出成形して製造されるが、金属性基板およびガラス等のセラミック基板と比較して、成形時に数 μ m レベルの凹凸状の欠陥が基板上に生じる。これは、高い表面精度が要求される磁気記録媒体用基板において問題となる。

【0009】

このような欠陥を有する磁気記録媒体用基板を使用して磁気記録媒体を製造することは、ヘッドとの読み書きが行えないことや、シーク時にヘッドクラッシュを引き起こすことに繋がる。

【0010】

また、上記のようなプラスチック製磁気記録媒体用基板を使用して製造された磁気記録媒体は、これを高温高湿から低温低湿の環境下に繰り返し放置すると、基板膨れ現象を引き起こす。この現象は、環境信頼性を低下させる。

【0011】

一方、プラスチック製磁気記録媒体用基板の材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂のようなものが使用されるが、これら以外にも、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を使用することができる。熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、高耐熱性、低吸湿性、形状安定性の点で優れた特性を有し、優れた磁気記録媒体用基板を提供できるが、この樹脂も上述のような問題を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、かかる実情を鑑みてなされたものであり、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の洗浄方法を提供することにある。

【0013】

さらに、本発明の目的は、上記洗浄方法により洗浄された樹脂を用いて、表面の欠陥が少なく、環境信頼性に優れたプラスチック製磁気記録媒体用基板を提供することにある。

【0014】

また、本発明の別の目的は、上記プラスチック製磁気記録媒体用基板を用いた磁気記録媒体を提供することにある。

【0015】

特に、本発明は、常温、常温のみでなく、高温、高温や低温、低温でのヒートショック試験においても表面の欠陥が極めて少なく、高精度な表面を保持した磁気記録媒体を提供する。

【0016】

また、本発明の別の目的は、上記磁気記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために銳意検討を進めた結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に含まれる不純物を一定量以下まで除去した樹脂ペレットを用いて射出成形することで、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

即ち、本発明の第一は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の有機不純物、イオン性不純物、およびパーティクルを洗浄液により除去する熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法であって、前記洗浄液が2-プロパノール（以下、IPAとも略記する。）、または2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒であることを特徴とする精製方法に関する。該精製方法では、前記2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒が、2-プロパノール：H₂O = 1 : 1から2-プロパノール：H₂O = 5 : 1の割合の混合溶媒であることを特徴とする。さらに、該精製方法では、有機不純物が、30 ppb以下となり、熱可塑性ノルボルネン系樹脂中のイオン性不純物が5 ppb以下となり、金属不純物が5 ppb以下となることが好ましい。また、前記有機不純物は、炭化水素系不純物、酸化防止剤劣化物および樹脂酸化劣化物であり、これら不純物の量は、炭化水素系不純物が20 ppb以下、酸化防止剤劣化物が5 ppb以下、および樹脂酸化劣化物が5 ppb以下となることが好ましい。

【0019】

また、本発明の第二は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形して得られるプラスチック製磁気記録媒体用基板であって、該熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、先に記載の精製方法により精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂であることを特徴とする磁気記録媒体用基板に関する。該基板は、基板表面上の1μm以上の凹凸欠陥が100個／面以下であることが好ましい。

【0020】

さらに、本発明の第三は、基板上に、少なくとも磁性層、保護層および液体潤滑層が形成されている磁気記録媒体であって、前記基板が先に記載のプラスチック製磁気記録媒体用基板であることを特徴とする磁気記録媒体に関する。該記録媒体は、磁気記録媒体が、温度60°C、湿度(RH)80%、温度-40°C、湿度(RH)10%、またはこれらを組み合せた条件下に放置された場合、所定の膨れサイズ(径1から2μm、高さ0.1から1μm)以上の基板上の膨れの発生がゼロであることが好ましい。

【0021】

さらに、本発明の第四は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を精製する工程、精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形し、プラスチック製磁気ディスク用基板を形成する工程、該基板上に、少なくとも磁性層、保護層及び液体潤滑層を順次形成する成膜工程とを具備する磁気記録媒体の製造方法において、前記精製工程が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を洗浄液中で洗浄する洗浄工程を含み、前記洗浄液が2-プロパノール、または2-プロパノールとH₂Oとの混合溶媒であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法に関する。該製造方法では、前記2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒が、2-プロパノール:H₂O=1:1から2-プロパノール:H₂O=5:1の割合の混合溶媒であることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0023】

まず、本発明の第一の側面について説明する。

【0024】

本発明の第一は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を一定の条件下で洗浄し、精製することにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物を除去する洗浄方法に関する。

【0025】

本発明で用いられる樹脂は、一般的に光磁気記録媒体用基板に使用されているポリカーボネート樹脂やポリメチルメタクリレート樹脂ではなく、高耐熱性であり、低吸湿性であり、さらに剛直構造を有し、形状安定性に優れた熱可塑性ノルボルネン系樹脂である。この樹脂としては、例えば、ポリオレフィンノルボルネン系樹脂がある。具体的には、日本ゼオン（株）製のZEONEX280R、ZEONEX480など、三井化学（株）製のAPEL6150、APEL6124など、JSR（株）製のアートンなどを挙げることができる。

【0026】

本発明では、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を磁気記録媒体用基板の原料として使用するが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂をそのまま使用すると、上述のように射出成形して得られる基板は、金属性基板およびガラス等のセラミック基板と比較して、成形時に数 μ mレベルの凹凸状の欠陥が基板上に生じるという問題点を有する。

【0027】

この欠陥の生成は、使用される樹脂ペレットの純度やその分子量分布に大きく依存していると考えられる。例えば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、ペレットの合成時に生じる原料樹脂の酸化劣化物（アルコール、カルボン酸等）や安定剤として添加されるフェノール系酸化防止剤が劣化して生じる酸化防止剤劣化物のような有機不純物、イオン性不純物、および、ペレットを合成する際またはペレットの搬送時に周囲の環境から混入または付着するパーティクルを不純物として含有しており、欠陥の生成はこれらの量に大きく依存すると考えられる。

【0028】

即ち、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、上記の不純物を含有するため、以下に

述べるよう欠陥を発生させやすい性質を持つと考えられる。

【0029】

熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、構造的には非極性な性質を持った樹脂であるが、不純物としてこの樹脂に含まれる樹脂の酸化劣化物、フェノール系酸化防止剤の劣化物（酸化防止剤劣化物）、およびイオン性不純物は、比較的極性の高い成分である。このため、極性の高い不純物は、樹脂バルクにおいて内部から表面へ拡散され、樹脂成分と分離されやすい。この結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は成形後に基板表面へ不純物が集まりやすく、上述のような欠陥を発生させやすい性質を持っていると考えられる。

【0030】

さらに、上記の樹脂の酸化劣化物やフェノール系酸化防止剤の劣化物は、劣化前よりも低分子化され、かつ、酸素を含有する極性基（例えば、アルコールのヒドロキシル基、カルボン酸のカルボキシル基等）を有すため、これらの劣化物の溶融粘度は樹脂自体のそれとは異なる。従って、このような不純物を含有する樹脂は、樹脂を射出成形するときに、この劣化物部分を核として金型内部で、樹脂との流動性の差異に基づく欠陥を発生させやすいと考えられる。

【0031】

また、上記のような不純物を含有するプラスチック製磁気記録媒体用基板を使用して製造された磁気記録媒体は、これを高温高湿から低温低湿の環境下に繰り返し放置すると、基板膨れ現象を引き起こす。この現象は、環境信頼性を低下させる。

【0032】

以上のように、熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、一般に、各種の不純物が含まれており、種々の問題を発生させると考えられる。

【0033】

まず、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物に関する知見を得るために、各種不純物の定量を行った。以下では本発明で使用しうるポリオレフィン熱可塑性ノルボルネン系樹脂（日本ゼオン（株）製のZ E O N E X 2 8 0 R）を例に取り、該樹脂に含まれる各種不純物を定量した。結果を表1から3に示す。

【0034】

なお、表1のイオン性不純物は、ペレット10gをIPA／超純水(18.3 mΩ・cm) = 1:1溶液100mlにて20分間揺動抽出し、抽出液をイオンクロマトグラフィで分析した。

【0035】

また、表2の有機不純物は、ペレット10gを120℃に加熱し、発生したガスを活性炭に吸着させ、その後吸着物を活性炭からバージおよびトラップ法(P&T)で脱着し、GC-MSで分析した。

【0036】

また、表3の金属不純物は、ペレット10gをIPA／超純水(18.3 mΩ・cm) = 1:1溶液100mlにて20分間揺動抽出し、抽出液をイオンクロマトグラフィで分析した。

【0037】

【表1】

表1 イオン性不純物 (ppb)

	Na	SO ₄	NO ₃	K	Cl	HCOO	NH ₄
Lot A	150	40	20	15	10	15	2
Lot B	120	60	30	15	15	10	1
Lot C	85	50	35	20	10	10	2

【0038】

【表2】

表2 有機不純物 (ppb)

	樹脂酸化劣化物 (アルコール、 カルボン酸等)	酸化防止剤劣 化物	シロキサン系有 機化合物	樹脂原料・溶媒残 留物
Lot A	20	10	38	10
Lot B	46	18	15	20
Lot C	60	20	13	40

【0039】

【表3】

表3 金属不純物 (ppb)

	Ca	K	Fe	Cr	Cu	Zn
Lot A	100	40	60	10	3	5
Lot B	80	60	45	30	25	10
Lot C	50	25	10	15	10	10

【0040】

上記表の結果から、以下のことがわかる。

【0041】

(1) イオン性不純物として、Na、SO₄、NO₃、Kの各イオンの含有量が多い。また、その他にもCl、HCOO、NH₄などのイオンも含まれる。

【0042】

(2) 有機不純物として、樹脂が酸化されることにより生成されたアルコール、カルボン酸化合物（樹脂酸化劣化物）、樹脂安定剤として添加されている酸化防止剤が劣化して生成した酸化防止剤劣化物、および、シロキサン（酸素含有有機ケイ素化合物）が多く含まれる。また、樹脂を合成する際の原料の未反応物および溶媒残留物（合成原料・溶媒残留物）も含まれている。

【0043】

(3) 金属成分として、Ca、K、Fe等が多く含まれる。

【0044】

一方、熱可塑性ノルボルネン系樹脂から作成された磁気記録媒体用基板において、上記不純物が基板表面にどのような影響を与えるかを見るため、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いて形成された基板の表面に形成された欠陥部分を分析した。その結果、表面の欠陥は以下のような(1)から(3)の3形態に大別された。

【0045】

(1) 欠陥1

この種の欠陥は、凸状の欠陥であり、樹脂に含有される酸化防止剤の劣化物、Na、S、Si、Caの各イオン、および金属性不純物を成分として含む欠陥である。

【0046】

(2) 欠陥2

この種の欠陥は、凸状欠陥であり、樹脂の酸化による劣化物(アルコール、カルボン酸化合物等)を成分として含む欠陥である。

【0047】

(3) 欠陥3

この種の欠陥は、凹状欠陥であり、金型表面へ球状の異物が付着し、それが基板表面へ転写され、凹み欠陥となったものである。金型へ付着した球状の異物は、樹脂が最終段階まで酸化され、劣化したことにより得られる低級カルボン酸塩とNa、K、Siのような成分である。

【0048】

また、凹凸欠陥の数は、1μm以上の凹凸欠陥で150～500個/面であった。このような表面状態にある磁気記録媒体用基板を用いて磁気記録媒体を製造すると、その欠陥部に対応してエラーが発生し、欠陥のサイズによっては、ヘッドを傷つけ、最終的にはヘッドクラッシュを引き起こす。

【0049】

上述の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物の分析結果と、該樹脂を射出成形

して得られた磁気記録媒体用基板の欠陥部分の分析結果を比べると、成分がほぼ一致していることがわかる。このことから、樹脂に含まれる不純物により、磁気記録媒体用基板の欠陥が形成されていると予想される。即ち、樹脂に含まれている不純物成分、特に射出成形時の流動性に影響を与える、樹脂や酸化防止剤の劣化物が核を形成し、これが基板表面や金型鏡面へ付着し、基板上に凹凸を形成すると予想される。

【0050】

従って、上記知見から、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物を除けば、該樹脂により形成される磁気記録媒体用基板の欠陥が減少すると考えられる。

【0051】

さらに、上述したように、未精製の熱可塑性ノルボルネン系樹脂を使用した磁気記録媒体用基板に磁気記録層等を積層して得られる磁気記録媒体は、高温、高温条件下から低温、低温条件下を経て常温で放置されると、基板に膨れが生じる。この膨れは、基板へ吸収された水分と、基板と磁性層の界面に存在する親水性不純物（アルコールやカルボン酸化合物、イオン、金属性不純物等）とが相互作用し、磁気記録媒体表面へ拡散することによるものであると考えられる。このように、この膨れ現象は、熱可塑性樹脂に含まれている不純物成分に起因して起こると考えられることから、樹脂に含まれている不純物成分を除去することで、膨れ現象を低減することができると考えられる。

【0052】

従って、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に含まれる不純物を除去することが望まれる。

【0053】

なお、本明細書において、不純物とは、特に、イオン性不純物、有機不純物、金属不純物をいう。イオン性不純物は、 Na 、 SO_4 、 NO_3 、 K 、 Cl 、 HCO 、 NH_4 のようなイオンを意味する。有機不純物は、樹脂が酸化され、劣化して生じるアルコール、カルボン酸化合物（樹脂酸化劣化物）、樹脂に含まれる酸化防止剤（例えば、フェノール系化合物のような芳香族化合物）が劣化して生じる酸化防止剤劣化物、シロキサン系有機物、樹脂を合成する際の原料および溶媒

の残留物、ヘキサン (C_6H_{12}) 、ヘキセン (C_6H_{10}) からテトラデカン ($C_{14}H_{30}$) 、テトラデセン ($C_{14}H_{28}$) までの炭素数6から14までの脂肪族炭化水素（種々の異性体を含む）のような炭化水素系不純物などを意味する。また、金属不純物とは、Ca、K、Fe、Cr、Cu、Znなどを意味する。

【0054】

上記分析結果を基に、本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法について説明する。

【0055】

上記分析結果から、この表面欠陥の原因となる熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物が、有機不純物であるアルコール、カルボン酸化合物も含めて比較的親水性の高いものであることがわかる。従って、該樹脂を精製する場合、表面張力が高い溶媒または溶液で洗浄することが効果的であると考えられる。

【0056】

本発明者は、IPA単独もしくはIPA/H₂Oの混合溶液を用いて、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を洗浄し、精製することで、樹脂内部まで洗浄液を浸透させ、効率的に不純物を除去する熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法を見出した。

【0057】

従って、本発明では、洗浄液としてIPA、またはIPAとH₂Oの混合溶媒を使用する。IPAとH₂Oの混合溶媒を使用する場合、IPAとH₂Oの割合は、IPA:H₂O=1:1から5:1であることが好ましく、IPA:H₂O=1:1から2:1であることがより好ましいが、これに限定されない。H₂Oは純水、例えば超純水を用いることが好ましい。また、IPAは、できる限り高純度のものを使用することが好ましい。

【0058】

さらに、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、洗浄を効率的に行えるならば、如何なる形状であってもよいが、ペレット形状であることが好ましい。

【0059】

以下に、本発明の洗浄工程を説明する。

【0060】

本発明では、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を、IPA単独、またはIPAとH₂Oの混合溶媒に浸漬し、揺動することによって洗浄する。本発明において、「揺動」または「揺動する」とは、攪拌や震盪などの手段により、洗浄液を熱可塑性ノルボルネン系樹脂内部に浸透させ、不純物を除去することをいう。本発明では、樹脂を洗浄液中で揺動し、さらに浸漬することで洗浄を行う。具体的には、樹脂および洗浄液を、例えば樹脂：洗浄液=1：2（重量／容積）の割合で、分液ロートのような適切な容器中に入れ、震盪器のような適切な揺動手段により揺動して洗浄を行う。

【0061】

揺動時間は、2時間以上であることが好ましい。また浸漬時間は2時間以上であることが好ましい。例えば、IPA単独の洗浄液またはIPA：H₂O=1：1の洗浄液を使用する場合、12時間以上であることが好ましく、IPA：H₂O=2：1の洗浄液を使用する場合には2時間以上であることが好ましい。

【0062】

洗浄された熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、引き続き、洗浄液と同成分のリンス液およびH₂Oで洗浄される。リンス液およびH₂Oでのリンス洗浄は、各々2回以上行うことが好ましい。H₂Oは、超純水のような溶剤、例えば18mΩ·cm以上の比抵抗値を有する超純水を用いることができる。次に、得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂をさらに流水（例えば、超純水の流水）で5分以上リンスし、乾燥する。

【0063】

リンス洗浄は、当業者に周知の方法で行うことができるが、例えば上記の揺動に準じて行うことができる。具体的には、洗浄液と同成分のリンス液で樹脂を2から3分揺動し、静置後、新たなリンス液に入れ替え、再度リンス洗浄する。次に超純水により樹脂を2回洗浄し、最後に流水で5分以上洗浄する。また、乾燥は、洗浄液、リンス液、水等を完全に除去できれば何れの手段でも使用することができる。例えば、加熱乾燥、真空下での加熱乾燥、またはこれらの組み合わせなどを挙げることができる。具体的には、100℃で24時間乾燥した後、10

0°Cで8時間真空乾燥することで洗浄液、リンス液および水を除去することができる。

【0064】

本発明では、イオン性不純物、有機不純物、および金属不純物が、一定量以下に除去される必要がある。イオン性不純物であるNa、SO₄、NO₃、K、Cl、HCOO、およびNH₄の含有量は、それぞれ5 ppb以下であることが好ましい。有機不純物の含有量は、30 ppb以下であることが好ましく、例えば、炭化水素系不純物、酸化防止剤劣化物、および、樹脂酸化劣化物であるアルコール若しくはカルボン酸化合物のような不純物の含有量は、それぞれ20 ppb以下、5 ppb以下、5 ppb以下であることが好ましい。また、金属不純物であるCa、K、Fe、およびCrの含有量は、それぞれ5 ppb以下であることが好ましい。さらに、本発明の洗浄方法を使用することにより、樹脂に付着しているパーティクルをほぼ完全に除去することができる。

【0065】

次に、本発明の第二の側面について説明する。

【0066】

本発明の第二は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を使用したプラスチック製磁気記録媒体用基板に関する。

【0067】

本発明のプラスチック製磁気記録媒体用基板では、上述の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法で精製された樹脂を使用する。

【0068】

本発明のプラスチック製磁気記録媒体用基板は、当業者に公知の、射出成形法により成形される。具体的には、市販の射出成形装置にスタンパーを固定した金型を用い、所定の樹脂温度、射出速度、型締圧力を用い、さらに金型温度として固定側／可動側をそれぞれ適切な温度に設定して射出成形を行えばよい。例えば、射出成形の条件として、樹脂温度を350°C、射出速度を170 mm/s、型締圧力を70 kg/cm²に設定することができる。また、金型温度を、例えば固定側／可動側=130°C/130°Cに設定することができる。このような条件

下で、例えば、略 ϕ 95 mm \times 1.27 mm t の磁気記録媒体用基板を製造することができる。

【0069】

本発明の磁気記録媒体用基板は、1 μ m 以上の表面欠陥（凹凸欠陥）が100個／面以下であることが好ましい。

【0070】

次に、本発明の第三の側面について説明する。

【0071】

本発明の第三は、該磁気記録媒体用基板を使用した磁気記録媒体に関する。

【0072】

本発明の磁気記録媒体は、上記精製方法で精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いて射出成形により製造された磁気記録媒体用基板を使用する。

【0073】

図1に本発明の磁気記録媒体の一態様を示す。図1は、本発明の磁気記録媒体の構造断面図である。

【0074】

本発明では、上記第一の発明で精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形して得られたプラスチック製基板を基板1として使用する。その上に中間層2、非磁性下地層3、磁性層4、保護層5及び液体潤滑層6を順次形成し、磁気記録媒体とする。上記中間層2、非磁性下地層3、磁性層4、保護層5及び液体潤滑層6は、従来から使用されている材料を使用することができる。具体的には、中間層2は、例えばNi-Alよりなる金属層であり、非磁性下地層3は、例えばCrよりなる下地層であり、磁性層4はCo合金、例えば強磁性合金であるCo-Cr-Pt、Co-Cr-Taなどであり、保護層5は、例えばカーボン保護層などであり、更に液体潤滑層6はパーフルオロポリエーテル系潤滑剤のようなフッ素系潤滑剤等である。

【0075】

本発明の磁気記録媒体を図1により説明したが、この構造は一例であり、磁気記録媒体の目的に応じて種々の変更が可能である。例えば、本発明では、中間層

2を設けなくてもよい。

【0076】

また、形状は本発明の磁気記録媒体を使用する機器に合わせることができ、特に限定されない。例えば、HDDに使用されるような磁気記録媒体であれば円盤状の記録媒体であればよい。

【0077】

本発明の磁気記録媒体は、高温、高湿や低温、低湿環境下に放置された場合であっても、膨れ現象を完全に抑制することができる。本発明の磁気記録媒体は、媒体の膨れが、媒体あたりゼロであることが好ましい。本発明では、径が1から2μm以上、高さが0.1から1μm以上の媒体の膨れが、媒体あたりゼロであることが特に好ましい。

【0078】

次に、本発明の第四の側面について説明する。

【0079】

本発明の第四は、磁気記録媒体の製造方法である。該製造方法は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を精製する工程、精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形し、プラスチック製磁気ディスク用基板を形成する工程、該基板上に、少なくとも磁性層、保護層及び液体潤滑層を順次形成する成膜工程とを具備する。本発明の磁気記録媒体の製造方法においては、上記精製工程が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を洗浄液中で洗浄する洗浄工程を含み、前記洗浄液が2-プロパノール、または2-プロパノールとH₂Oとの混合溶媒であることを特徴とする。

【0080】

熱可塑性ノルボルネン系樹脂を精製する工程は、上記第一の発明で説明した通りである。また、プラスチック製磁気ディスク用基板は、上記第二の発明で説明した射出成形により得られる。

【0081】

プラスチック製磁気ディスク用基板の上面に磁気記録を可能とする層構造を積層する工程（成膜工程）は、この基板上に中間層2をスパッタ法等で形成し、次いで、この中間層2上に非磁性下地層3をコートし、その上に磁性層4及び保護

層5を順次形成する。この後、溶媒で希釈した潤滑剤を前記保護層5の表面に塗布する。本発明では、前記非磁性下地層3はCr層であり、前記磁性層4はCo-14Cr-4Ta合金層であることが好ましい。また、保護層5がカーボン保護層である場合、通常のグラファイトを主体としたカーボン保護層であってもDLC保護層であってもよい。さらに、液体潤滑層6はパーフルオロポリエーテル系潤滑剤のようなフッ素系潤滑剤等であることが好ましい。

【0082】

非磁性下地層3、磁性層4及び保護膜5は、これらが例えばCr非磁性下地層、Co-14Cr-4Ta磁性合金層及びカーボン保護膜である場合、スパッタ法によって形成することができる。また、潤滑層6は、ディップコート法、スピノート法等により塗布することができる。

【0083】

これらの中間層2、非磁性下地層3、磁性層4、保護層5及び潤滑層6の厚さは通常の磁気記録媒体で用いられる厚さである。

【0084】

なお、上記の構成は本発明を限定するものではない。例えば、本発明においては、中間層2を設けなくてもよい。

【0085】

【実施例】

以下実施例に沿って、本発明をさらに詳細に説明する。

【0086】

熱可塑性ノルボルネン系樹脂ペレットを洗浄するにあたり、洗浄液、洗浄時間について、表4の方法にて検討を行った。

【0087】

【表4】

表4 樹脂ペレットの洗浄方法

	洗浄液	振動時間 (時間)	浸漬時間 (時間)	リヌス方法
洗浄なし	—	—	—	—
洗浄方法1	H ₂ O	2	1 2	超純水4回
洗浄方法2	IPA/H ₂ O=1:1	2	2	IPA/H ₂ O=1:1 × 2回 H ₂ O × 2回
洗浄方法3	IPA/H ₂ O=1:1	2	1 2	IPA/H ₂ O=1:1 × 2回 H ₂ O × 2回
洗浄方法4	IPA/H ₂ O=2:1	2	2	IPA/H ₂ O=2:1 × 2回 H ₂ O × 2回
洗浄方法5	IPA/H ₂ O=2:1	2	1 2	IPA/H ₂ O=2:1 × 2回 H ₂ O × 2回
洗浄方法6	IPA	2	1 2	IPA × 2回 H ₂ O × 2回

【0088】

実施例1

熱可塑性ノルボルネン系樹脂ペレット（日本ゼオン（株）製のZONEX 280R）2kgを分液ロート中で、洗浄液である超純水4Lに浸し、洗浄方法1にしたがって精製した。即ち、前記樹脂および超純水の入った分液ロートを、シーカー（例えば、日本理化学機械工業（株）製）にセットし、200mm/sの震盪速度で2時間震盪し、12時間静置した。

【0089】

その後、洗浄液を抜き取り、新たに4Lの超純水を加え、2から3分震盪し、静置した後超純水を抜き取った。同様の操作を合計4回繰り返してペレットをリヌスし、さらに流水で5分以上リヌスした。次に、付着している液を100℃で24時間乾燥し、さらに100℃で8時間真空乾燥して液を完全に取り除いた。

精製された樹脂ペレットの一部は、後述する特性の評価の欄で説明する不純物含量の測定に使用した。

【0090】

次に、上記の精製した樹脂の残りを使用し、市販されている最大射出成形圧力70tの射出成形装置を用いて射出成形して、略 ϕ 95mm×1.27mmの磁気記録媒体用基板を調製した。射出成形は、上記射出成形装置にスタンパーを固定した金型を用い、樹脂温度350℃、射出速度170mm/s、型締圧力70kg/cm²、金型温度：固定側／可動側=130℃／130℃で行った。

【0091】

実施例2

上記磁気記録媒体用基板上にDCスパッタ法により下地Cr層を500Å、Co-14Cr-4Ta磁性層を300Å、カーボン保護層を80Åと順次形成し、さらにスパッタ後の表面にテープパニッシュを行い、フッ素系潤滑剤（アウジモント製、FOMBELNZ-DOL等）をスピンドルコート法で20Å形成し、磁気記録媒体を得た。

【0092】

実施例3

熱可塑性ノルボルネン系樹脂ペレット（日本ゼオン（株）製のZENEON280R）と、表4に示した洗浄液（樹脂と洗浄液の割合は、樹脂：洗浄液=1:2（重量/容積）である。）を分液ロート中に加え、洗浄方法2にしたがって精製した。即ち、前記樹脂および洗浄液の入った分液ロートを、シェーカー（例えば、日本理化学機械工業（株）製）にセットし、200mm/sの震盪速度で2時間震盪し、2時間静置した。

【0093】

その後、洗浄液を抜き取り、新たに洗浄液と同成分の溶液を加え、2から3分震盪し、静置した後、溶液を抜き取った。同様の操作を合計2回繰り返してペレットをリノンスした。次に、18mΩ·cm以上の超純水で2回上述のリノンスのようにペレットをリノンスした。リノンスした樹脂を、さらに流水で5分以上リノンスした。次に、付着している液を100℃で24時間乾燥し、さらに100℃で8時

間真空乾燥して液を完全に取り除いた。精製された樹脂ペレットの一部は、後述する特性の評価の欄で説明する不純物含量の測定に使用した。

【0094】

次に、上記の精製した樹脂の残りを使用し、市販されている最大射出成形圧力70tの射出成形装置を用いて射出成形して、略 $\phi 95\text{ mm} \times 1.27\text{ mm}$ の磁気記録媒体用基板を調製した。射出成形は、上記射出成型装置にスタンパーを固定した金型を用い、樹脂温度350°C、射出速度170mm/s、型締圧力70kg/cm²、金型温度：固定側／可動側=130°C／130°Cで行った。

【0095】

実施例4

実施例3の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録媒体を調製した。

【0096】

実施例5

熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレットの洗浄方法を表4の洗浄方法3にした以外は実施例3と同様にして、精製した樹脂ペレットおよび磁気記録媒体用基板を調製した。

【0097】

実施例6

実施例5の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録媒体を調製した。

【0098】

実施例7

熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレットの洗浄方法を表4の洗浄方法4にした以外は実施例3と同様にして、精製した樹脂ペレットおよび磁気記録媒体用基板を調製した。

【0099】

実施例8

実施例7の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録

媒体を調製した。

【0100】

実施例9

熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレットの洗浄方法を表4の洗浄方法5にした以外は実施例3と同様にして、精製した樹脂ペレットおよび磁気記録媒体用基板を調製した。

【0101】

実施例10

実施例9の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録媒体を調製した。

【0102】

実施例11

熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレットの洗浄方法を表4の洗浄方法6にした以外は実施例3と同様にして、精製した樹脂ペレットおよび磁気記録媒体用基板を調製した。

【0103】

実施例12

実施例11の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録媒体を調製した。

【0104】

比較例1

熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレットを洗浄およびリンス洗浄せずに使用し、実施例1で説明したようにして磁気記録媒体用基板を調製した。

【0105】

比較例2

比較例1の磁気記録媒体用基板に実施例2と同様な成膜処理を施し、磁気記録媒体を調製した。

【0106】

(特性の評価)

実施例1、3、5、7、9、11および比較例1の樹脂ペレットの不純物量、並びに、これらの実施例および比較例で作成された磁気記録媒体用基板の表面欠陥の個数を評価した。

【0107】

不純物の分析は、上記表1から3の分析で説明した分析方法と同じである。また、表面欠陥の個数は、光学顕微鏡により計数した。

【0108】

樹脂ペレットの不純物量を表5に、射出成形された磁気記録媒体用基板上の面内の欠陥個数を表6に示す。

【0109】

【表5】

表5 樹脂ペレットの不純物量 (ppb)

	イオン性不純物						有機不純物						金属不純物		
	Na	SO ₄	NO ₃	K	Cl	HCOO	炭化水素系 不純物	樹脂酸化 劣化物	酸化防止剤	油汚染	Ca	K	Fe	Cr	
比較例 1	150	40	20	15	10	15	150	60	20	38	100	40	60	10	
実施例 1	140	35	18	10	8	10	130	60	19	36	72	28	55	5.0	
実施例 3	20	8.8	5.1	2.3	0.8	<0.1	60	15	8	2.0	10.3	5.8	8.7	0.8	
実施例 5	5.0	4.1	3.0	0.5	<0.1	<0.1	20	5	5	0.5	4.6	3.8	3.0	<0.1	
実施例 7	4.8	4.3	4.1	0.8	<0.1	<0.1	8	2.5	2.5	<0.1	3.7	2.2	2.8	<0.1	
実施例 9	2.1	2.0	1.1	<0.1	<0.1	<0.1	7	2.5	1.0	<0.1	2.2	0.3	<0.1	<0.1	
実施例 11	4.2	4.5	3.5	0.8	<0.1	<0.1	7	2.0	1.0	<0.1	11.3	5.9	6.3	1.3	

【0110】

【表6】

表6 成形基板の表面欠陥数

欠陥個数 (単位: 個/面)	
比較例 1	380
実施例 1	360
実施例 3	150
実施例 5	80
実施例 7	50
実施例 9	30
実施例 11	70

【0111】

表5および6からわかるように、樹脂ペレットの純度が良くなるにしたがって、成形された磁気記録媒体用基板の表面欠陥個数も減少する。

【0112】

また、実施例5、7、9および11の結果から示されるように、これら実施例の洗浄液中で2時間震盪した後、IPA : H₂O = 1 : 1 混合液（実施例5）で12時間以上、IPA : H₂O = 2 : 1 混合液（実施例7および9）で2時間以上、IPA（実施例11）で12時間以上浸漬することで、基板上の表面の欠陥個数を100個以下に抑制することができる。

【0113】

一方、実施例1に示す超純水のみの洗浄では、熱可塑性ノルボルネン系樹脂ペレットの表面が疎水性のため、水を弾いてしまい、ペレット内部まで水が浸透せず、洗浄の効果はほとんどなかった。

【0114】

本発明の精製方法によれば、IPAまたはIPAとH₂Oとの混合溶媒を使用することで、樹脂ペレット表面に対する濡れ性が高まり、樹脂内部への洗浄液が

浸透するようになる。加えて、これらの洗浄液を使用し、一定時間以上揺動および浸漬することで、ペレット内部まで洗浄液がさらに浸透し、不純物の除去効果が高まる。特に、主要な欠陥である前述の欠陥1、2および3は、全て樹脂ペレットに含有される樹脂の酸化による劣化物（アルコール、カルボン酸等）や酸化防止剤の劣化物（フェノール系化合物の劣化物）等の有機系不純物が核となり成形される欠陥であると考えられることから、本発明の洗浄液を使用することで、これら不純物の除去を効率的に行うことができる。

【0115】

一方、IPA 100%である実施例11においては、表5に示されるように、有機系不純物に対する除去効果は高いものの、金属およびイオン系不純物に対する除去効果はIPAとH₂Oとの混合溶媒系に比較し、やや低下する。この結果、基板表面の欠陥個数は、本発明の基準（欠陥個数100個以下）を満たすが、IPAとH₂Oとの混合溶媒系に比較して若干数が増加した。

【0116】

次に、実施例2、4、6、8、10、12および比較例2で調製した磁気記録媒体の環境信頼性試験を行った。この試験は、調製した磁気記録媒体を、60℃、湿度（RH）80%下に4時間放置し、次いで25℃、湿度（RH）10%に戻し、さらに-40℃、湿度（RH）10%下に4時間放置放置し、最後に25℃、湿度（RH）10%に戻すという条件で行った。この試験後に、磁気記録媒体表面に発生する所定レベル（高さ0.1から1μm以上、径1から2μm以上）の膨れを計数した。膨れの計数は、光学顕微鏡により行った。結果を表7に示す。

【0117】

【表7】

表7 環境信頼性試験後の膨れ発生個

数	
	個 数 (単位:個/面)
比較例 2	500
実施例 2	400
実施例 4	50
実施例 6	0
実施例 8	0
実施例 10	0
実施例 12	20

【0118】

表7から明らかなように、実施例6、8および10で調製された磁気記録媒体は、膨れ個数がゼロであった。これらの結果は、実施例5、7および9で示される洗浄の条件（洗浄液中で2時間震盪した後、IPA : H₂O = 1 : 1 混合液で12時間以上、IPA : H₂O = 2 : 1 混合液で2時間以上洗浄）が優れた効果を有することを示す。また、実施例12（IPAのみで洗浄）の場合には、金属およびイオン系不純物に対する除去効果がIPAとH₂Oとの混合溶媒系に比較してやや低下するため、若干の欠陥が観測された。

【0119】

上記試験で発生する媒体の膨れ現象は、基板へ吸収された水分と、基板と磁性層の界面に存在する親水性不純物（アルコールやカルボン酸化合物、イオン、金属不純物等）とが相互作用し、磁気記録媒体表面へ拡散することによるものである。しかし、本発明の磁気記録媒体では、精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を使用した磁気記録媒体用基板を用いているため、基板表面へ存在する不純物も極めて少ない。従って、媒体の膨れを完全に抑制することができる。このように、本発明の磁気記録媒体は、環境信頼性においても優れた効果を有する。

【0120】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法により、該樹脂に含有される親水性有機不純物（アルコール、カルボン酸のような樹脂の酸化による劣化物）、フェノール系の酸化防止剤が劣化することにより生じた酸化防止剤劣化物、炭化水素系不純物、イオン性不純物、金属性不純物等を一定量以下に制御することができる。

【0121】

また、本発明磁気記録媒体用基板は、本発明の精製方法で精製された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形して作製され、基板表面上の凹凸の欠陥が極めて少ない高精度な表面を有する。

【0122】

さらに、本発明の磁気記録媒体は、常温、常温のみでなく、高温、高温や低温、低温のヒートショックのような環境信頼性試験においても膨れを発生せず、高精度で高信頼性である。

【0123】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は、上述のような表面欠陥の少ない高精度で高信頼性である磁気記録媒体を、大量且つ安価に生産することが可能となるので、工業的な価値が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明に係わる磁気記録媒体の概略を表す構造断面図である。

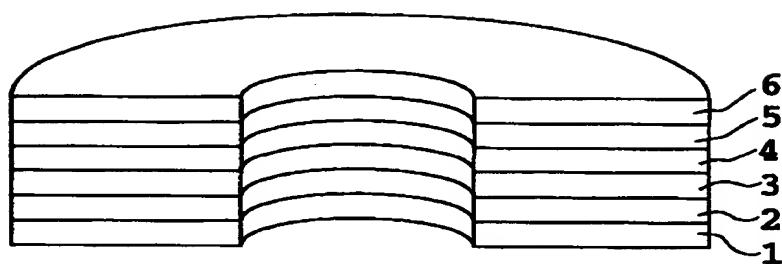
【符号の説明】

- 1：熱可塑性ノルボルネン系樹脂製プラスチック基板
- 2：中間層
- 3：下地Cr層
- 4：磁性層
- 5：保護層
- 6：潤滑層

特2000-111325

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の不純物を一定量以下まで除去するための洗浄方法、該方法で洗浄された樹脂を使用した磁気記録媒体用基板、該基板を使用した磁気記録媒体、並びに該媒体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の有機不純物、イオン性不純物、およびパーティクルを洗浄液により除去する熱可塑性ノルボルネン系樹脂の精製方法であって、前記洗浄液が2-プロパノール、または2-プロパノールとH₂Oの混合溶媒であることを特徴とする精製方法。該熱可塑性ノルボルネン系樹脂を射出成形して得られる磁気記録媒体用基板。該基板上に、少なくとも磁性層、保護層および液体潤滑層が形成されている磁気記録媒体、およびこれを製造する方法。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005234]

1. 変更年月日 1990年 9月 5日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

氏 名 富士電機株式会社